

# Reactividad de la lana Hercosett 57 a los ácidos

J. Gacén (Dr. I. I.)  
J. Cegarra (Dr. I. I.)  
M. Caro (I. T.)  
P. Puente (Dr. C. Q.)

## RESUMEN

Se ha procedido a la determinación de las curvas de valoración con HCl y NaOH de las lanas no tratada, clorada y Hercosett 57. De los datos proporcionados por las isotermas de absorción se ha calculado para cada lana la constante de equilibrio modificada ( $K_1$ ) y las variaciones de la energía libre ( $\Delta G^\circ$ ), entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ) en el estado de equilibrio. A partir de las curvas de absorción de ácido a pH constante y haciendo uso de ecuaciones adecuadas se han calculado las constantes de velocidad (K), las energías aparentes de activación ( $E_a$ ), los coeficientes de difusión (D) del protón y las variaciones de energía libre ( $\Delta G^*$ ), entalpía ( $\Delta H^*$ ) y entropía ( $\Delta S^*$ ) del protón en el estado activado. De los resultados obtenidos se deduce que los valores de los parámetros termodinámicos que definen el estado de equilibrio son prácticamente iguales para las tres lanas, al contrario de lo que sucede con los parámetros cinéticos del protón en el estado activado.

## RESUME

On a procédé à la détermination des courbes d'évaluation avec HCl et NaOH des laines non-traitée, chlorée et Hercosett 57. Des données fournies par les isothermes d'absorption, on a calculé pour chaque laine la constante d'équilibre modifiée ( $K_1$ ) et les variations de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) à l'état d'équilibre. A partir des courbes d'absorption d'acide à pH constant et en faisant usage d'équations appropriées, on a calculé les constantes de vitesse (K), les énergies apparentes d'activation ( $E_a$ ), les coefficients de diffusion (D) du proton et les variations de l'énergie libre ( $\Delta G^*$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^*$ ) et l'entropie ( $\Delta S^*$ ) du proton à l'état activé. Des résultats obtenus on déduit que les valeurs des paramètres thermodynamiques qui définissent l'état d'équilibre sont pratiquement les mêmes pour les trois laines, au contraire de ce qui arrive avec les paramètres cinétiques du proton à l'état activé.

## SUMMARY

Evaluation curves with HCl and NaOH of non-treated, chlorinated and Hercosett 57 wools have been determined. From the data furnished by the absorption isotherms the modified equilibrium constant ( $K_1$ ) and the variations of free energy ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) in state of equilibrium for each wool have been calculated. From the acid absorption curves at constant pH and making

use of adequate equations the speed constants (K), the apparent activation energies (Ea), the diffusion coefficients of the proton (D) as well as the variations of free energy ( $\Delta G^*$ ), enthalpy ( $\Delta H^*$ ) and entropy ( $\Delta S^*$ ) of the proton in activated state have been calculated. From the obtained results it can be deduced that the values of the thermodynamic parameters that define the equilibrium state are practically the same for the three wools, the contrary occurring with the kinetic parameters of the proton in activated state.

## INTRODUCCION

La aparición de la lana inencogible denominada Hercosett 57 y el hecho de observarse en este tipo de lana un comportamiento diferente al de la lana no tratada en lo que se refiere a su combinación con los ácidos y los colorantes, nos ha inducido a efectuar un estudio comparativo entre los estados en que se encuentra la lana durante el proceso industrial que conduce a la obtención de la lana Hercosett 57. Aún dentro de la rigurosidad con que han sido analizados los resultados obtenidos, hemos seguido el criterio de escoger las ecuaciones menos complejas dentro de las posibilidades ofrecidas por la literatura ya que, en nuestro caso, el objetivo perseguido es la obtención de unos valores comparativos entre las lanas no tratada, clorada y Hercosett 57 que nos permita analizar las posibles causas que originan las diferencias de comportamiento hacia los ácidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materia

Se hizo uso de un peinado de lana de Australia proporcionado por el Centro Técnico del Secretariado Internacional de la Lana (Ilkley). Una parte de la materia suministrada no había experimentado ningún tratamiento (lana no tratada); otra parte había sido sometida a un pretratamiento de clorado ácido (lana clorada), mientras que la tercera había experimentado el proceso completo de lana Hercosett 57 (lana Hercosett).

En la tabla I se reseñan algunos de los parámetros de las lanas utilizadas.

TABLA I

Parámetros de las lanas utilizadas

	<i>Lana no tratada</i>	<i>Lana clorada</i>	<i>Lana Hercosett</i>
Finura ( $\mu$ )	21,8	21,9	22,1
Tenacidad (g/tex)	17,7	18	18
Alargamiento a la rotura (%)	50,7	46,3	51
Punto isoiónico	6,5	6	6,5
Solubilidad en álcali (%)	14,4	17,5	13,0
Solubilidad en urea-bisulfito (%)	50,2	58,8	35,3
Contenido de ácido cisteico (%)	0,26	0,62	0,66
pH extracto acuoso	7,5	4,0	4,85

Las muestras se trataron previamente en un soxhlet primero con éter y después con alcohol, siendo finalmente lavadas con agua, centrifugadas y secadas a temperatura ambiente.

### **Productos químicos**

Ampollas Titrisol de ácido clorhídrico (MERK).  
Ampollas Titrisol de hidróxido sódico (MERK).

### **Aparatos**

Las cinéticas de absorción de ácido a pH constante, se han realizado en un conjunto de aparatos que incluye un equipo Radiometer (pHmetro, titrimetro, bureta automática y registrador gráfico), un baño termostático, un recipiente de vidrio provisto de un tapón con agujeros para introducir los electrodos, un tubo en U que contiene la muestra y una bomba peristáltica que, a través de un tubo de silicona, fuerza el paso de la solución desde el tubo en U al recipiente que contiene los electrodos.

### **Valoración de grupos básicos y ácidos**

Las diferentes muestras de lana se trataron con ácido clorhídrico diluido (lana no tratada) o con hidróxido amónico diluido (lanas clorada y Hercosett) y se sometieron después a varios lavados de 24 horas con agua destilada hasta que se conseguía un pH constante del orden de 5.

La valoración de los grupos básicos se realizó a 22,2°C con soluciones de ácido clorhídrico de pH comprendidos entre 1,1 y 4. Para determinar la cantidad de ácido fijado por la lana se introdujeron 0,5 g de materia en tubos de boca esmerilada que contenían 50 ml de las diferentes soluciones de ácido clorhídrico exactamente valoradas y ambientadas a 22,2°C. A continuación se taparon los tubos y se dejaron en un baño termostático durante 48 horas. Pasado este tiempo, se decantaron las soluciones sobre un crisol de placa filtrante, se enfriaron y se procedió a la determinación de la cantidad de ácido residual, por potenciometría cuando el pH de la solución era inferior a 2,5, o a partir del pH para valores superiores. La valoración de los grupos ácidos se realizó de modo similar con soluciones de hidróxido sódico de pH 10,4 a 12,8 y reduciendo a 16 horas el tiempo de permanencia de la lana en las soluciones alcalinas (1). La cantidad de álcali fijada por la fibra se determinó por potenciometría para pH superiores a 10,5 y a partir del pH para valores inferiores.

### **Isotermas de equilibrio**

Las isotermas de absorción se efectuaron con ácido clorhídrico a pH iniciales comprendidos entre 1,6 y 3,6 a las temperaturas de 22,2, 30, 40 y 50°C. El tiempo de contacto de la lana con la disolución ácida fue en todos los casos de 48 horas.

### **Cinéticas de absorción**

Las cinéticas de absorción se realizaron a pH constante con ácido clorhídrico (pH 3,5), sobre muestras ambientadas a pH 5, a las temperaturas de 40, 50 y 60°C, aprovechándose en algún caso los datos de las cinéticas realizadas a 70°C.

## RESULTADOS

### Valoración con ácido clorhídrico e hidróxido sódico

En la figura 1 se representan gráficamente los miliequivalentes de ácido clorhídrico y de hidróxido sódico fijados por 100 g de lana en función del pH de la solución en equilibrio.

### Constantes de equilibrio, energías libres, calores de reacción y variaciones de entropía

La constante de equilibrio de la reacción de la lana con un ácido AH viene dada por

$$K = \frac{[\text{W-NH}_3 \text{ A}]}{[\text{W-NH}_2] [\text{H}^+] [\text{A}^-]} \frac{\Theta}{(1-\Theta) [\text{H}^+] [\text{A}^-]}$$

en donde  $\Theta$  es la fracción de sitios ocupados por el ácido. La representación gráfica de  $\log \Theta/1-\Theta$  en función del pH debería corresponder a una línea recta de pendiente  $-2$ . Sin embargo, de la representación gráfica de los datos de las isoterms de equilibrio se deduce que la pendiente de las diferentes rectas es muy próxima a  $-1$ , lo que obliga a proceder a una modificación de la constante de equilibrio tal como hicieron Wall y Beresniewicz en la absorción de ácido clorhídrico por el nylon 6.6(2), basándose en la teoría de Gilbert y Rideal (3), y más tarde Cegarra y Puente al estudiar la reactividad de la fibra Meraklon DR hacia los ácidos (4).

La modificación se indica en la siguiente ecuación

$$K_1^{1/2} = \frac{\Theta}{(1-\Theta) (\text{H}^+)}$$

La energía libre y el calor de reacción se deducirán de las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta G^\circ = 2.303 RT \log K_1$$

$$\log K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 RT} + \text{cte.}$$

en donde  $K_1$  es la constante de equilibrio modificada,  $\Delta G^\circ$  la variación de la energía libre y  $-\Delta H^\circ$  el calor de reacción. Las constantes de equilibrio se calcularon gráficamente al representar  $\Theta/1-\Theta$  en función de  $[\text{H}^+]$  y los calores de reacción a partir de las pendientes de las rectas que resultan de representar gráficamente el  $\log K$ , en función de  $1/T$ . Las variaciones de entropía se calcularon según la ecuación  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ .

Los valores hallados para los diferentes parámetros se indican en la tabla II.

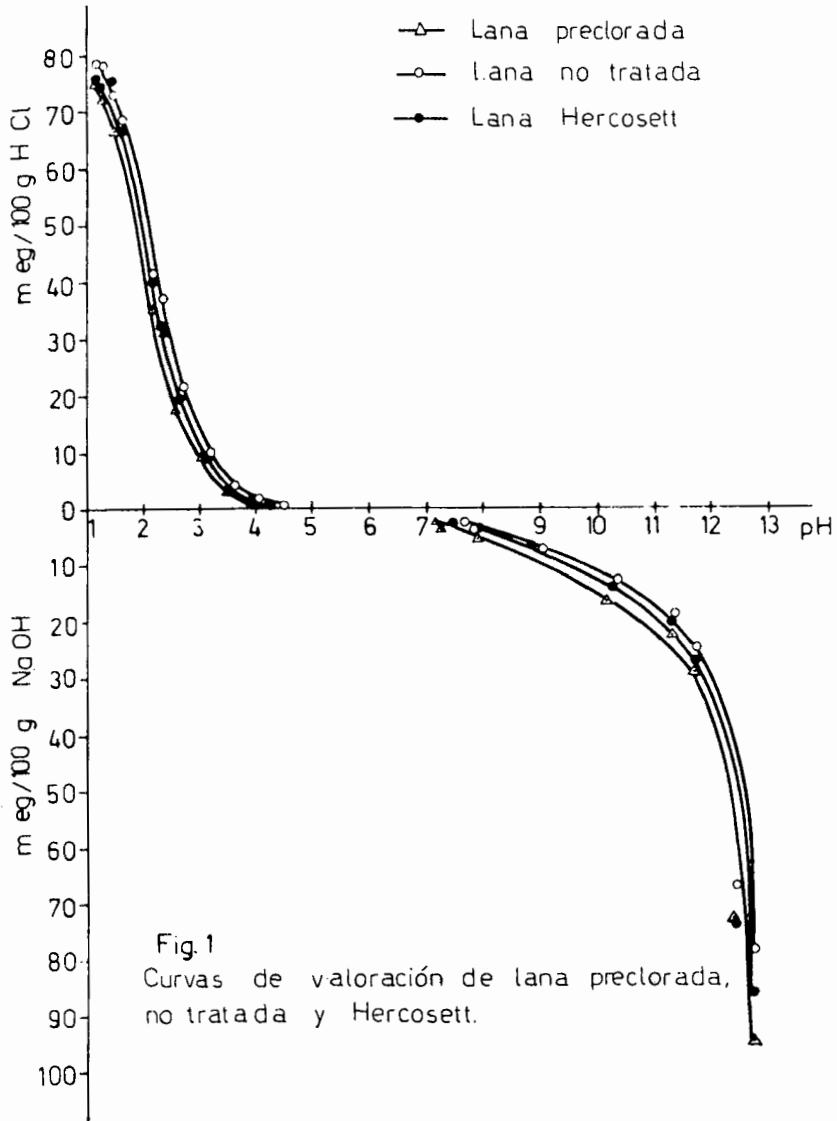


Fig. 1  
Curvas de valoración de lana preclorada,  
no tratada y Hercosett.

TABLA II

Valores de  $K_1$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de la absorción de HCl por las lanas no tratada, clorada y Hercosett

Lana	T(°C)	$K_1 \times 10^{-4}$	$-\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (cal/°K mol)
No tratada					
	22.2	3.405	6.12		9.52
	30	2.993	6.21		9.55
	40	2.481	6.30	3.31	9.53
	50	2.102	6.39		9.53
Clorada					
	22.2	2.578	5.96		9.83
	30	2.222	6.03		9.81
	40	1.789	6.09	3.06	9.70
	50	1.641	6.23		9.83
Hercosett					
	22.2	3.062	6.06		9.52
	30	2.777	6.16		9.61
	40	2.151	6.21	3.25	9.41
	50	1.960	6.35		9.58

### Cinéticas de absorción

En la figura 2 se representa gráficamente la cantidad de ácido clorhídrico absorbido a 40°C en función del tiempo y a pH constante (3.5). Por otra parte, se ha representado gráficamente la cantidad de ácido absorbida a las diferentes temperaturas en función de la raíz cuadrada del tiempo expresada en minutos y se ha determinado la pendiente de los tramos lineales iniciales para conocer las constantes de las velocidades de absorción ( $ml = t^{1/2}$ ) y calcular, a partir de ellas, las energías aparentes de activación aplicando la ecuación de Arrhenius, siendo conveniente indicar que los coeficientes de correlación de las rectas resultantes son superiores a 0,999.

Con los datos disponibles, se han calculado los coeficientes de difusión (D), las energías libres de activación ( $\Delta G^*$ ) los incrementos de entalpía en el estado activado ( $\Delta H^*$ ) y las variaciones de entropía en el estado activado ( $\Delta S^*$ ), haciendo uso de las siguientes ecuaciones.

- Ecuación de la difusión para medio infinito (5).
- Ecuación de las velocidades absolutas de difusión (6).
- Relación entre la energía de activación experimental y la entalpía de activación.

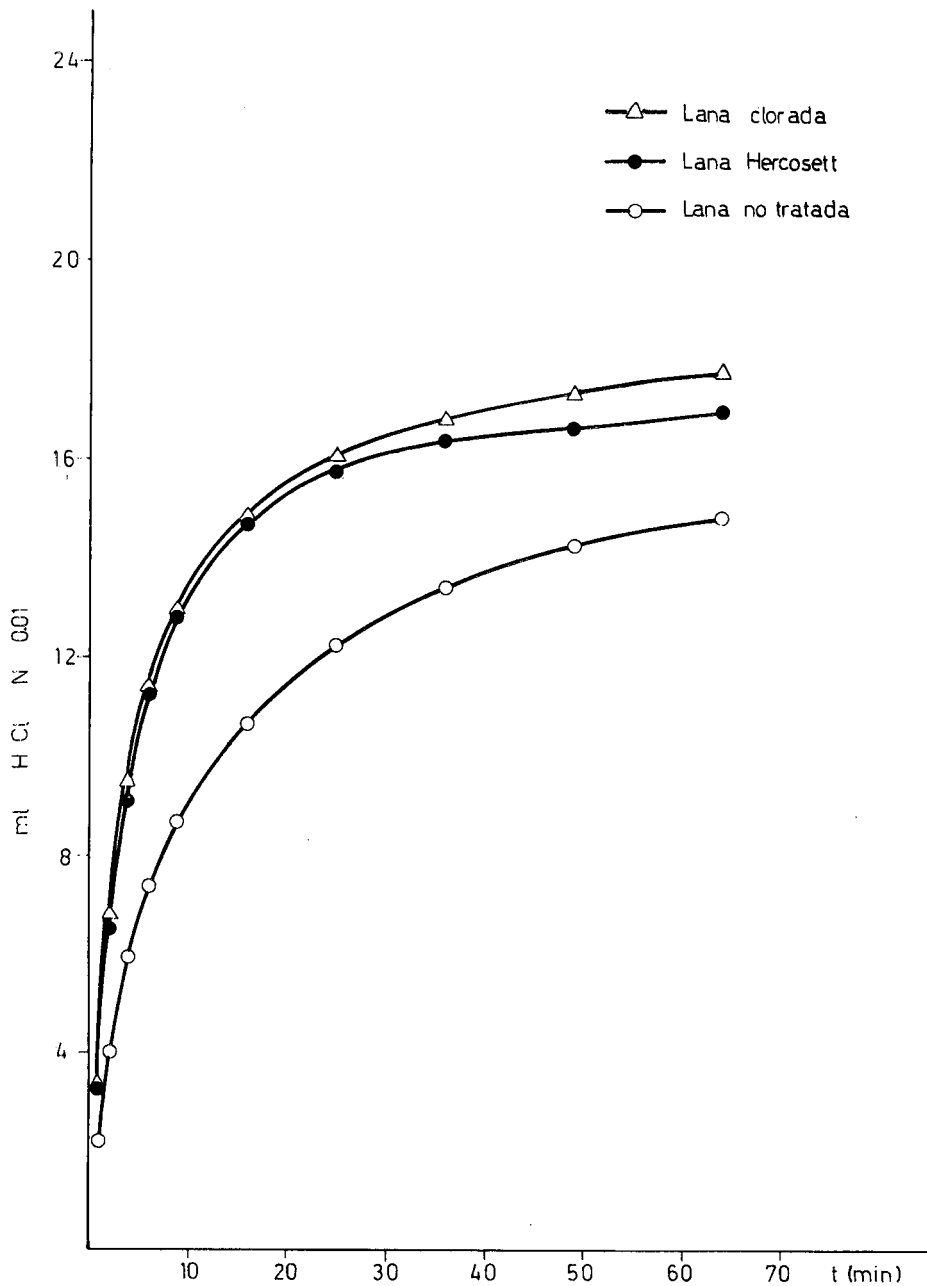


Fig. 2 Cinéticas de absorción de ácido clorhídrico a pH constante (3,5) a 40° C

$$\Delta H^* = E_a - RT$$

d) Ecuación de Gibbs.

Para calcular el coeficiente de difusión es necesario conocer la cantidad de ácido fijada en un tiempo infinito. Como quiera que ello no era posible con el equipo utilizado se optó por considerar para cada lana la cantidad media fijada a los 64 minutos a las temperaturas estudiadas.

En la Tabla III se indican los valores correspondientes a las constantes indicadas.

TABLA III

Valores de K, D,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta G^*$  y  $\Delta S^*$  a diferentes temperaturas

Lana	Temp. (°C)	K (mlt <sup>1/2</sup> )	E <sub>a</sub> (Kcall/mol)	D × 10 <sup>10</sup> (cm <sup>2</sup> /seg)	$\Delta G^*$ (Kcall/mol)	$\Delta H^*$ (Kcall/mol)	$\Delta S^*$ (call/mol)
No tratada							
	40	3.73		1.8	12.26	11.99	— 0.86
	50	4.99	12.61	3.22	12.30	11.97	— 1.01
	60	6.82		6.01	12.28	11.95	— 1.01
	70	8.99		10.45	12.30	11.93	— 1.08
Clorada							
	40	6.21		3.46	11.85	7.50	—13.9
	50	7.57	8.12	5.14	12.00	7.48	—14
	60	9.30		7.76	12.12	7.46	—14
	70	10.49		10.74	12.28	7.44	—14.1
Hercosett							
	40	6.10		4.08	11.75	4.64	—22.7
	50	6.61	5.26	4.81	12.04	4.62	—23.0
	60	7.60		6.33	12.25	4.60	—23
	70	8.41		7.75	12.50	4.58	—23.1

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

### Estado de equilibrio

#### Valoración con ácido clorhídrico e hidróxido sódico

Por extrapolación de los datos de la figura 1 se puede estimar que la cantidad de ácido clorhídrico fijado a pH 1, es del orden de 82 m eg/100 g de fibra para lana no tratada y de unos 78 m eg/100 g para las lanas clorada y Hercosett. Por otra parte, se observa que la curva de valoración correspondiente a la lana Hercosett está situada siempre entre la de la lana no tratada y la de la lana clorada, siendo escasa la diferencia entre las tres en el intervalo de pH de 3,5 - 7,5.



## Isotermas de equilibrio

Del examen de la Tabla II se deduce que:

1. Las variaciones de energía libre, entropía y el calor de reacción de las tres lanas difieren poco entre sí.
2. El balance de interacciones ( $\Delta H^\circ$ ) en la reacción del protón con las tres lanas es mayor para la lana no tratada, correspondiendo el valor más bajo a la lana clorada.
3. El grado de desorden creado por la absorción del protón es algo mayor para la lana clorada que para las otras dos.
4. Existe una tendencia a que el valor de  $\Delta G^\circ$  de la lana Hercosett se sitúe entre los de las lanas no tratada y clorada. La fijación del protón se efectúa espontáneamente dados los valores negativos de las variaciones de la energía libre, valores que, por otra parte, se sitúan en el rango de 6-7 Kcal/mol y son similares a los encontrados por Peters y Lister (7) para la lana no tratada.

## Cinéticas de absorción

De los datos de la Tabla III se deduce que:

1. A las temperaturas de 40 y 50°C las mayores constantes de velocidad corresponden a las lanas clorada y Hercosett; a temperaturas mayores, la lana clorada posee la constante de velocidad más alta y las lanas no tratada y Hercosett presentan constantes de velocidad similares.  
La lana clorada es la más reactiva a todas las temperaturas y la lana Hercosett es más reactiva que la lana no tratada a bajas temperaturas, igualándose a temperaturas más elevadas la reactividad de estas dos lanas.
2. La energía de activación más elevada corresponde a la lana no tratada, lo cual es lógico pues mantiene su cutícula intacta. Por otra parte, el hecho de que la energía de activación de la lana clorada sea superior a la de la lana Hercosett 57 indica que la película de resina de esta última, posee una estructura más abierta que la de las capas más externas de la lana clorada.
3. La absorción del protón por las tres lanas es un proceso rápido con coeficientes de difusión del orden de  $10^{-10}$  y 100 veces superiores a los de los colorantes ácidos para lana. A las temperaturas de 40 y 50°C las lanas clorada y Hercosett poseen un coeficiente de difusión similar y bastante superior al de la lana no tratada. A temperaturas superiores, el aumento del coeficiente de difusión en función de la temperatura es mucho más acusado para las lanas clorada y no tratada, de modo que a 70°C la magnitud de este parámetro es muy similar para ambas lanas y notablemente superior al de la lana Hercosett.
4. La variación de energía libre en el estado activado es la misma para las tres lanas.
5. La variación de la entalpía en el estado activado sigue la misma pauta que las energías de activación.

6. Los valores medios de la variación de la entropía en el estado activado de las lanas no tratada, clorada y Hercosett son, respectivamente, del orden de  $-1$ ,  $-14$ , y  $-23$  cal/°K mol, lo que indica un mayor grado de orden del protón en el estado activado con respecto al propio de su estado normal. La reordenación señalada es superior en la lana Hercosett que en los otros dos tipos de lana, debido quizá a que el conjunto película de poliamida-lana clorada ofrece, por su mayor grado de desorden, la posibilidad de un mayor grado de intercambio del protón activado con las moléculas de agua y/o iones de carga opuesta en el interior de la fibra.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen al Secretariado Internacional de la Lana la ayuda económica que ha hecho posible su realización.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Alves da Silva, M.: Estudo de Acção do Acido Sulfurico sobre a La, Coímbra, 1963, pág. 385.
- (2) Wall, F. T. and Beresiewicz, A.: Electrolytic Interaction of Nylon with Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid, *J. Phys. Chem.* **60**, 692-698 (1956).
- (3) Gilbert and Rideal: The Combination of Fibrous Proteins with Acids, *Proc. Roy Soc. A.* **182**, 335-3346 (1944).
- (4) Cegarra, J. and Puente, P.: Reactivity of the Fiber Meraklon DR with Acids, *Textile Res. Journal*, **39**, 611-617 (1969).
- (5) Peters and Speakman: *J. Soc. Dyers col.*, **65**, 287 (1949).
- (6) Glasstone, Laidler and Eyring: *Theory of Rate Processes* McGraw-Hill, 1941, pág. 524.
- (7) Peters, L. and Lister, G. H.: The Combination of Acide and Colour Acids with Keratin, *Disc. Faraday Soc.* **16**, 24-34 (1954).